

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-3123

(43) 公開日 平成9年(1997)1月7日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
~ C08F 8/32	MHH	C08F 8/32	MHH	
20/06	MLP	20/06	MLP	
290/06	MRS	290/06	MRS	
C08L101/14	LTB	C08L101/14	LTB	
// B01J 20/26		B01J 20/26		B
			審査請求 未請求 請求項の数 7 O·L (全13頁)	

(21) 出願番号 特願平7-151297

(22) 出願日 平成7年(1995)6月19日

(71) 出願人 000004628  
 株式会社日本触媒  
 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 和田 克之  
 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の  
 1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 藤丸 洋圭  
 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の  
 1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 長砂 欣也  
 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の  
 1 株式会社日本触媒内

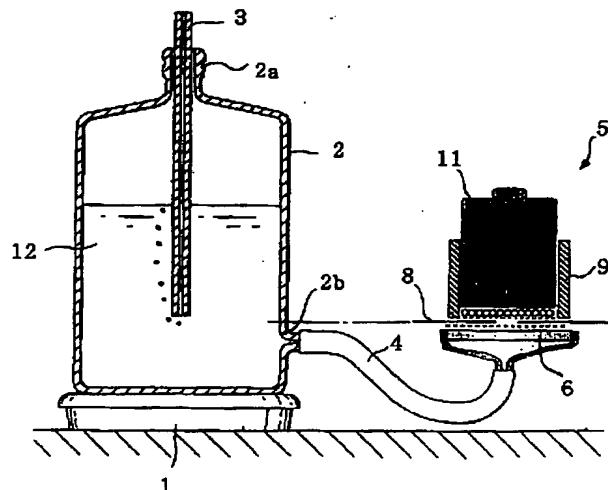
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】吸水性ポリマーおよびその製法

## (57) 【要約】

【目的】 吸水性ポリマーの保有する吸水能を、高濃度下においても効率的に発揮できる新規な吸水性ポリマーを提供する。

【構成】 含水液体と接触して遅延結合性を示すことを特徴とする吸水性ポリマー。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 含水液体と接触して遅延結合性を示すことを特徴とする吸水性ポリマー。

【請求項2】 含水液体と接触して遅延結合性を示すことを特徴とする吸水性ポリマーを含有する支持構造体からなる吸水体。

【請求項3】 生理食塩水25g/吸水性ポリマーgを吸水し得られる膨潤ヒドロゲルに直径15/32インチの鋼球を20cmの高さから自由落下させたときに、吸水開始5分以降にはじめて該膨潤ヒドロゲルへの鋼球侵入がなくなる吸水性ポリマーであって、かつ加圧下の通液性が200秒以下で拡散吸収倍率が25g/g以上であることを特徴とする吸水性ポリマー。

【請求項4】 20g/cm<sup>2</sup>の荷重下の生理食塩水に対する拡散吸収倍率が少なくとも25g/gである酸基を有する吸水性架橋重合体100重量部を、平均分子量5000以上のポリアミン化合物0.1~10重量部で処理することを特徴とする吸水性ポリマーの製法。

【請求項5】 ポリアミン化合物がさらに酸性化合物を含む請求項4記載の吸水性ポリマーの製法。

【請求項6】 酸性化合物の量がポリアミン化合物のアミノ基の総和の50モル%以上ある請求項5記載の吸水性ポリマーの製法。

【請求項7】 酸性化合物が、その水溶液中の酸解離定数(pKa、25°C)が約4未満を示すものある請求項6記載の吸水性ポリマーの製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は吸水性ポリマー、詳しくは、使い捨ておむつなどの吸水物品の吸水体中において高濃度下で使用した場合に、その吸水体の吸水能を著しく改善できる新規な吸水性ポリマーに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、体液を吸収させることを目的とし、紙オムツ、生理用ナプキンなどの衛生材料の構成材料の一つとして吸水性ポリマーが幅広く利用されている。また衛生材料以外にも、土壤保水剤並びに食品などのドリップシート等、吸水・保水を目的として吸水性ポリマーが広範に利用されている。

【0003】 これらの吸水性ポリマーとしては、例えば、ポリアクリル酸部分中和物架橋体(特開昭55-84304号、特開昭55-108407号、特開昭55-133413号)、澱粉-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物(特開昭46-43995号)、澱粉-アクリル酸グラフト重合体の中和物(特開昭51-125468号)、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物(特開昭52-14689号)、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物(特開昭53-15959号)またはこれ

10

20

30

40

50

らの架橋体、カチオン性モノマーの架橋体(特開昭58-154709号、特開昭58-154710号)などが既知である。一般的にこれら吸水性ポリマーは粉末状あるいは纖維状であるためにそれ単独で使用されることはあるが、粉碎パルプや紙等のような親水性のセルロース材料に代表される支持構造体と複合化されて使用されている。おむつのように短時間の間に多量の水性液体を吸収させるような用途では、吸水性ポリマー単独ではその吸水速度に限界があるため、このような複合化は特に必要となる。支持構造体は、粉末状の吸水性ポリマーを保持したり、吸水性ポリマーが水性液体を吸収するまで吸水性ポリマー周囲に水性液体を保持したり、或いは、毛細管現象によって、その周辺に分布している吸水性ポリマー粒子にまんべんなく水性液体を行き渡らせたりする働きがある。

【0004】 吸水性ポリマーに望まれる特性としては水性液体に接した際の高い吸収倍率や優れた吸収速度、通液性、膨潤ゲルのゲル強度、水性液体を含んだ基材から水を吸い上げる吸引量等があげられる。しかしながら、これらの特性間の関係は必ずしも正の相関関係を示さず、たとえば吸収倍率の高いものほど通液性、ゲル強度、吸収速度等の物性は低下してしまう。そこで、このような吸水性ポリマーの吸水諸特性をバランス良く改良する方法として吸水性ポリマーの表面近傍を架橋する技術が知られており、これまでに様々な方法が提案されている。例えば、架橋剤として、多価アルコールを用いる方法(特開昭58-180233号、特開昭61-16903号)、多価グリシジル化合物、多価アジリジン化合物、多価アミン化合物、多価イソシアネート化合物を用いる方法(特開昭59-189103号)、グリオキサールを用いる方法(特開昭52-117393号)、多価金属を用いる方法(特開昭51-136588号、特開昭61-257235号、特開昭62-7745号)、シランカップリング剤を用いる方法(特開昭61-211305号、特開昭61-252212号、特開昭61-264006号)、エポキシ化合物とヒドロキシ化合物を用いる方法(特開平2-132103号)、アルキレンカーボネートを用いる方法(DE-4020780)等が知られている。また架橋反応時に、不活性無機粉末を存在させる方法(特開昭60-163956号、特開昭60-255814号)、二価アルコールを存在させる方法(特開平1-292004号)、水とエーテル化合物を存在させる方法(特開平2-153903号)、1価アルコールのアルキレンオキサイド付加物、有機酸塩、ラクタム等を存在させる方法(欧州特許第555692号)等も知られている。

【0005】 これらの方法によって、吸水性ポリマーの諸物性のバランスの改良や加圧下における吸収量の向上はある程度達成されるものの、従来の吸水性ポリマーの改質方法は、吸水性ポリマーが水性液体と接触した時に

出来る限り速やかに圧力下においても吸水するように設計することを目的としたものがほとんどである。従つて、使い捨ておむつや生理用ナプキン等の衛生用品、とりわけ近年のトレンドである、吸水性ポリマーを多量に使用した薄型化された衛生用品における吸水体の吸水特性にまで踏み込んだ上での、吸水性ポリマーの必要特性にまで思慮された提案は皆無に近いのが現状である。

【0006】吸水性ポリマーを高濃度に含有する吸水体中の吸水性ポリマーの必要特性として、幾つかの提案もなされている。例えば特開平5-200068号公報では吸水性ポリマーの負荷時の変形および吸い上げ指数の重要性が、特開平6-254118号公報には吸水性ポリマーの圧力下における吸水量の重要性が、更に特開平5-96159号公報には吸水性ポリマーとセルロース繊維に代表される支持構造体の吸水時の湿潤結合性の重要性について開示されている。これらの提案は、なるほど吸水性ポリマーを高濃度に含有する吸水体の吸水特性を考慮している点で、特に後者においては吸水性ポリマーの吸水時の移動や脱落が大きく抑えられるという点で著しい改善効果はみられているものの、実使用面からみて改良すべき問題点が多々残されているのが現状である。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記公知の技術により得られた吸水性ポリマーあるいはそれを含む吸水体は、例えば、紙おむつの吸水体として使用した場合以下のような課題を有することが本発明者らにより見い出された。

【0008】すなわち、特開平5-200068号公報や特開平6-254118号公報では吸水性ポリマーの圧力下における吸水特性の重要性には触れられているものの、このような吸水性ポリマーを吸水体中に高濃度に含んだ場合には、吸水体の湿潤時の保形性や拡散性が低下して、その改善のために更に補助手段を要し吸水体のトータルコストが大幅にアップする。

【0009】一方、特開平5-96159号公報は、吸水体の湿潤時の保形性を改善できる点で画期的であるが、その反作用として、(1)湿潤結合による吸水体中の吸水性ポリマー粒子間の加圧下における空隙の確保が不十分となることがあり、それが吸水体中の空隙容積の減少や通液空間の閉塞を招き、吸水性ポリマーの高濃度化に限界があった。(2)水性液体と接触した際にただちに吸水性ポリマーゲル間の湿潤結合が形成されると、吸水体の復元弹性および吸水体の湿潤時の物理的破壊は改善されるものの、吸水性ポリマー内部への液体の浸透が遅くなることがある。(3)吸水性ポリマーの湿潤結合性は乾燥状態におけるハンドリング性と負相間にあり、そのため湿潤結合性を追求しすぎると吸水性ポリマーの流動性が低下し、例えば製品充填器内や配管内、輸送中の吸湿キャッシングを招いて作業性が低下するなど

の問題がある。すなわち、湿潤下における吸水性ポリマーゲル層およびこれを含む吸水体の復元弹性の向上は吸水体のトータルな吸水能力の改善につながるが、吸水性ポリマーのハンドリング性・作業性を維持したまま、水性液体との接触時に吸水性ポリマーゲル同士が湿潤結合し、同時に吸水性ポリマー粒子間の液体拡散性や通液性を改善することが特に解決すべき課題となりつつあることが本発明者らにより新たに見い出されたのである。

【0010】本発明者らはそのような現状に鑑み、鋭意検討を加え、遅延結合性という新たなる必要特性に着目したのである。その結果、或る特定の吸水性架橋重合体を合成し、この吸水性架橋重合体を特定のポカチオン化合物で処理してなる吸水性ポリマーが、取り扱い性・保水量を維持しながら、湿潤結合性を有し、しかも加圧下における通液性・拡散性が改善されるという極めて特異な吸水特性を有することを見い出し、更に本吸水性ポリマーを高濃度に含有する吸水体が著しく優れた復元弹性・保形性・吸水挙動を示し、上記課題をことごとく解決できることを見い出したのである。

【0011】従つて本発明の目的は、吸水性ポリマーの保有する吸水能を、高濃度下においても効率的に発揮できる新規な吸水性ポリマーを提供するものである。従つて本発明の吸水性ポリマーは、おむつ、生理用ナプキン、および失禁者のための治具や創傷保護材、創傷治癒材のような体液のための吸収物品、食品のためのドリップ吸収材、鮮度保持材、止水材、土壤保水材など種々の用途に好ましく使用できる。

#### 【0012】

【発明を解決するための手段】前記諸目的は、「含水液体と接触して遅延結合性を示すことを特徴とする吸水性ポリマー。」、「含水液体と接触して遅延結合性を示すことを特徴とする吸水性ポリマーを含有する支持構造体からなる吸水体。」、「生理食塩水25g/吸水性ポリマーgを吸水し得られる膨潤ヒドロゲルに直径15/32インチの鋼球を20cmの高さから自由落下させたときに、吸水開始5分以降にはじめて該膨潤ヒドロゲルへの鋼球侵入がなくなる吸水性ポリマーであって、かつ加圧下の通液性が200秒以下で拡散吸収倍率が25g/g以上であることを特徴とする吸水性ポリマー。」、および「20g/cm<sup>2</sup>の荷重下の生理食塩水に対する拡散吸収倍率が少なくとも25g/gである酸基を有する吸水性架橋重合体100重量部を、平均分子量5000以上のポリアミン化合物0.1~1.0重量部で処理することを特徴とする吸水性ポリマーの製法。」により達成される。

【0013】以下、本発明の吸水性ポリマーについて、その典型的製造方法と共にさらに詳しく説明する。

【0014】本発明は、第一に、含水液体と接触して遅延結合性を示すことを特徴とする吸水性ポリマーである。本発明の吸水性ポリマーは水性液体と接触吸水後た

だちに得られるばらばらの膨潤ヒドロゲル同士の結合が起こるのではなく、水性液体を吸収してから徐々に経時的に膨潤ヒドロゲル同士間の結合力が増加し、持続するという新規な特徴を有している。ここにいう遅延結合性とは、例えればわゆるゲルロック現象として知られている。吸水性ポリマー中の最初に水性液体と接触した部分同士が接着しそのためには、残余の乾燥部分のその後の液体膨潤性が制限されるような現象とは大きく区別されるものであり、水性液体と接触したときに吸水性ポリマー中の液体膨潤性を全く制限することなく、例えば含水粒子を接触させた状態で含水ゲル層を形成し、物理的な破壊力を加えなければ粒子同士がはずれない一つの含水ゲル層として扱うことのできる状態を、経時に徐々に遅くとも60分間以内に達成することを示すものである。驚くべきことに、このような挙動を示す本発明の吸水性ポリマーを粉碎パルプや紙などの支持構造体に含有する吸水体は、吸水し膨潤した吸水性ポリマー間ににおける液の閉塞を起こさず、しかも吸水体自体の圧縮復元性および湿潤強度を著しく向上できることが判明したのである。

【0015】吸水後の吸水性ポリマー間の結合性を表すその結合力の大きさは、前記生理食塩水25g/吸水性ポリマーgを吸水する際に、得られる膨潤ヒドロゲルに直径15/32インチの鋼球を20cmの高さから自由落下させたとき、該膨潤ヒドロゲルへの鋼球侵入があるかないかにより比較することができるが、本発明の遅延結合性を示す吸水性ポリマーは、生理食塩水と接触後5分以降60分の間にその結合力の増加が起こり鋼球の侵入がなくなることを特徴としている。このような特徴を有する本発明の吸水性ポリマーは通液性、加圧下の吸水倍率に優れるのみならず、水性液体の通液性・拡散性にも優れるといった特徴を有するものである。更に本発明の吸水性ポリマーは前述のような適度な速度の吸水結合性を有しているために、支持構造体と複合化した場合にも吸水性ポリマー間ににおける液体の初期拡散性に優れ、結合後に形成される吸水性ポリマーマトリックス間への2次・3次の液体の濡れ性や得られる吸水体の拡散吸水倍率にもすぐれるという特徴をも有するものである。

【0016】更に本発明の吸水性ポリマーは、生理食塩水25g/吸水性ポリマーgを吸水し得られる膨潤ヒドロゲルに直径15/32インチの鋼球を20cmの高さから自由落下させたときに、吸水開始5分以降にはじめて該膨潤ヒドロゲルへの鋼球侵入がなくなる吸水性ポリマーであって、かつ加圧下の通液性が200秒以下で拡散吸水倍率が25g/g以上であるといった、これまでその負相關のために不可能と考えられていた結合性と拡散・通液性を兼ね備えた特徴を有する吸水性ポリマーをも提供するものである。

【0017】このような本発明の吸水性ポリマーは、例えば、20g/cm<sup>2</sup>の荷重下の生理食塩水に対する拡

散吸水倍率が少なくとも25g/gである酸基を有する吸水性架橋重合体100重量部を、平均分子量5000以上のポリアミン化合物0.1~10重量部で処理することを特徴とする吸水性ポリマーの製法により得ることができる。

【0018】本発明の酸基を有する吸水性架橋重合体としては、例えば、カルボキシル基含有吸水性架橋重合体を例示でき、その典型的な例はアクリル酸またはその塩を主成分とする親水性单量体を重合して得ることができる。このようなものは例えば、部分中和架橋ポリアクリル酸重合体（米国特許第4625001号、同第4654039号、同第5250640号、同第5275773号、欧州特許第456136号等）、架橋され部分的に中和された澱粉ーアクリル酸グラフトポリマー（米国特許第4076663号）、イソブチレンーマレイン酸共重合体（米国特許第4389513号）、酢酸ビニルーアクリル酸共重合体のケン化物（米国特許第4124748号）、アクリルアミド（共）重合体の加水分解物（米国特許第3959569号）、アクリロニトリル重合体の加水分解物（米国特許第3935099号）等に開示されている。中でも好ましいものはポリアクリル酸塩架橋重合体である。ポリアクリル酸塩架橋重合体としては、重合体中の酸基の50~90モル%が中和されていることが好ましく、塩としてはアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩などを例示する事ができる。

【0019】本発明に用いられる酸基を有する吸水性架橋重合体は、单量体主成分として用いられる上記アクリル酸またはその塩に併用して、必要により他の单量体を共重合させたものであってもよい。他の单量体の具体例としては、メタアクリル酸、マレイン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン酸などのアニオン性不饱和单量体およびその塩；アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-n-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ビニルビリジン、N-ビニルビロリドン、N-アクリロイルビペリジン、N-アクリロイルピロリジンなどのノニオン性の親水基含有不饱和单量体；N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドおよびそれらの四級塩などのカチオン性不饱和单量体などを挙げることができる。

これらのアクリル酸以外の他の単量体の使用量は通常全単量体中0~30モル%、好ましくは0~10モル%である。

【0020】本発明に用いられる酸基を有する吸水性架橋重合体は架橋構造を導入する方法として、架橋剤を使用しない自己架橋型のものや、2個以上の重合性不飽和基或は2個以上の反応性基を有する内部架橋剤を共重合または反応させるもの等を例示できる。好ましくは内部架橋剤を共重合または反応させたものである。

【0021】これらの内部架橋剤の具体例としては、例えば、N, N' -メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリンアクリレートメタクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、トリアリルアミン、ポリ(メタ)アリロキシアルカン、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、ポリエチレンイミン、グリシジル(メタ)アクリレートなどを挙げることが出来る。またこれらの内部架橋剤は2種以上使用してもよい。中でも、得られる吸水性ポリマーの吸水特性などから、2個以上の重合性不飽和基を有する化合物を内部架橋剤として必須に用いることが好ましく、その使用量としては前記単量体成分に対して0.005~3モル%、より好ましくは0.01~1.5モル%である。

【0022】なお重合に際しては、澱粉・セルロース、澱粉・セルロースの誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸(塩)、ポリアクリル酸(塩)架橋体等の親水性高分子や、次亜リン酸(塩)等の連鎖移動剤を添加してもよい。

【0023】本発明に用いられる酸基を有する吸水性架橋重合体を得る為に上記したアクリル酸またはその塩を主成分とする単量体を重合するに際しては、バルク重合や沈澱重合を行うことも可能であるが、性能面や重合の制御の容易さから、単量体を水溶液として、水溶液重合、逆相懸濁重合を行うことが好ましい。かかる重合方法は、従来公知であって例えば、米国特許第4,625,011号、同4,769,427号、同4,873,299号、同4,093,776号、同4,367,323号、同4,446,261号、同4,683,274号、同4,690,996号、同4,721,647号、同4,738,867号、同4,748,050

10

20

30

40

76号などに記載されている。

【0024】また重合を行うにあたり、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、t-ブチルハイドロパーオキサイド、過酸化水素、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等のラジカル重合開始剤、紫外線や電子線などの活性エネルギー線等を用いることができる。また、酸化性ラジカル重合開始剤を用いる場合、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、硫酸第一鉄、L-アスコルビン酸等の還元剤を併用してレドックス重合としても良い。これらの重合開始剤の使用量は通常0.001~2モル%、好ましくは0.01~0.5モル%である。

【0025】上記の重合により得られた酸基を有する吸水性架橋重合体の形状は不定形破碎状、球状、纖維状、棒状、略球状、偏平状等種々のものが本発明に好ましく使用できる。また、これら酸基を有する吸水性架橋重合体は、上記20g/cm<sup>2</sup>の荷重下の生理食塩水に対する拡散吸収倍率が少なくとも25g/gであるという吸水特性を満足したものである。

【0026】本発明の、20g/cm<sup>2</sup>の荷重下の生理食塩水に対する拡散吸収倍率が少なくとも25g/gである酸基を有する吸水性架橋重合体を得るための最も好ましい方法としては、特願平7-145012号、特願平7-145010号に記載されているような方法を挙げることができる。より具体的には、1) 平均粒径が200μm~600μmの範囲内で、粒径が106μm未満の粒子の割合が10重量%以下の、カルボキシル基を有する吸水性架橋重合体前駆体を、該カルボキシル基と反応可能な、溶解度パラメーターが12.5(c a 1/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>以上の第1表面架橋剤、および、溶解度パラメーターが12.5(c a 1/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>未満の第2表面架橋剤の存在下、160℃以上で加熱処理する方法。2) 50モル%以上が中和されたアクリル酸を主成分とする親水性不飽和単量体を、分散剤および特定の架橋剤の存在下に水溶液重合して得られた吸水性架橋重合体前駆体を、含水率が10%以下、かつ、平均粒径が200~600μmの範囲内で、しかも、粒径が106μm未満の粒子の割合が10重量%以下となるように調整した後、該吸水性架橋重合体前駆体を表面架橋剤の存在下に加熱処理する方法。等が例示できる。

【0027】本発明で使用される、ポリアミン化合物としては、例えば、分子中に第1級、第2級および第3級アミノ基の1種またはそれ以上を含むポリアミン化合物を例示できる。このような化合物としては、(1)モノまたはジアリルアミン誘導体の単独重合体；(2)2種以上のモノまたはジアリルアミン誘導体の共重合体；(3)モノまたはジアリルアミン誘導体とジアルキルジアリルアンモニウム塩との共重合体；(4)第3級アミノ基を有する不飽和カルボン酸誘導体の単独重合体；(5)第3級アミノ基を有する不飽和カルボン酸誘導体

の群から選ばれる 2 種以上の単量体の共重合体； (6) 第 3 級アミノ基を有する不飽和カルボン酸誘導体と、該誘導体の第 3 級アミノ基をアルキル化若しくはプロトン化した第 4 級アンモニウム塩および／またはジアルキルジアリルアンモニウム塩との共重合体； (7) 第 3 級アミノ基を有する不飽和カルボン酸誘導体と、該誘導体の第 3 級アミノ基をアルキル化若しくはプロトン化した第 4 級アンモニウム塩および／またはジアルキルジアリルアンモニウム塩と、それらと重合可能な他のビニル単量体との 3 元共重合体； (8) 不飽和カルボン酸および該不飽和カルボン酸と重合可能な他の不飽和単量体から製造した共重合体のカルボキシル基をアルキレンイミンと反応させてなる重合体； (9) ポリアルキレンイミン； (10) ポリアルキレンイミン・エピハロヒドリン樹脂； (11) ポリアルキレンポリアミン； (12) (2-メタクリロイルオキシエチル) エチレンイミンの重合体および該 (2-メタクリロイルオキシエチル) エチレンイミンと重合可能な不飽和単量体の共重合体； (13) ポリアミドポリアミン； (14) ポリアミドアミン・エピハロヒドリン樹脂； (15) ポリアクリルアミドおよびポリメタクリルアミドのマンニッヒ反応変性物； (16) ポリビニルアミンおよびビニルアミンと該ビニルアミンと重合可能な不飽和単量体との共重合体； (17) ジシアソジアミド・ジエチレントリアミン重縮合物；等を挙げることができる。本発明に使用される上記ポリアミン化合物はその平均分子量が 5000 以上、好ましくは平均分子量が 10000 ～ 1000000 の範囲のものである。平均分子量が 5000 未満では、得られる吸水性ポリマーの潤滑性や通液性が不十分となることがあって好ましくない。

【0028】平均分子量が 5000 以上のポリアミン化合物をより具体的に示すならば、例えばポリアリルアミン、ポリジアリルアミン、ポリ (N-アルキルアリルアミン)、ポリ (アルキルジアリルアミン)、モノアリルアミンとジアリルアミンの共重合体、モノアリルアミンと N-アルキルアリルアミンの共重合体、モノアリルアミンとジアルキルジアリルアンモニウム塩の共重合体、ジアリルアミンとジアルキルジアリルアンモニウム塩の共重合体、ポリジメチルアミノエチルアクリレート、ポリジエチルアミノエチルアクリレート、ポリジメチルアミノエチルアクリルアミド、直鎖ポリエチレンイミン、分岐ポリエチレンイミン、ポリエチレンポリアミン、ポリプロピレンポリアミン、ポリアミドポリアミン、ポリエーテルポリアミン、ポリビニルアミン、ポリアミドポリアミン・エピクロロヒドリン樹脂、ポリアクリルアミド又はポリメタクリルアミドにホルムアルデヒドとジエチルアミンを反応させて合成されるアミノ化された変性体、ポリアミジンなどが例示される。

【0029】本発明において、上記平均分子量 5000 以上のポリアミン化合物は、さらに酸性化合物を含んだ

状態で好ましく使用される。

【0030】この場合には、前述したような遅延結合性という特質が顕著に付与され、添加される酸性化合物の添加量、種類、添加方法などにより、この遅延結合性を任意にコントロールすることが可能である。ここに酸性化合物とは、該ポリアミン化合物を中和することのできる化合物を指し、無機酸・有機酸を問わない。本発明で使用される無機酸としては、炭酸；塩酸、フッ化水素酸のような水素酸；硫酸、亜硫酸、亜硫酸水素、硝酸、次亜リン酸、亜リン酸、オルトリリン酸、次亜リン酸、メタリン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸、ポリリン酸、ウルトラリン酸、過塩素などの酸素酸；前記酸素酸の塩；などを例示できる。また有機酸としては、カルボン酸、スルフィン酸、スルホン酸、フェノール、エノール、チオール、酸イミド、オキシム、スルホンアミド等の酸性の官能基を有する化合物を例示でき、グリコール酸、乳酸、トリクロロ乳酸、グリセリン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、タルトロン酸、没食子酸などのオキシ酸やアスパラギン酸などのアミノ酸などを列挙できる。本発明において上記酸性化合物のうち、結合力の速度制御を最適範囲に保つためには、水溶液中の酸解離定数 (pKa, 25°C) が約 4 未満の強酸を使用することがより好ましい。

【0031】本発明において、酸性化合物を含むポリアミン化合物は、典型的にはポリアミン化合物の溶液または分散液に酸性化合物を添加し混合することにより、或いは溶液として滴下混合されることにより調整される。反応溶媒としては、特に限定されないが、水または水と相溶性のある親水性有機溶媒が好ましく、水とアルコールなどの親水性有機溶媒も使用できる。またこの場合のポリアミン化合物に対する酸性化合物の添加量は、有機酸・無機酸あるいはこれらの誘導体が 1 価の酸である場合の添加量は、通常、ポリアミンの第 1 級、第 2 級および第 3 級アミノ基の総和の 0 から 100 モル%、好ましくは 50 から 100 モル%、より好ましくは 70 から 99 モル% の範囲であり、多価の酸である場合には、0 から 100 モル%、好ましくは 50 から 100 モル%、より好ましくは 70 から 99 モル% をその価数で除した量である。

【0032】本発明の吸水性ポリマーは、前記 20 g/cm<sup>2</sup> の荷重下の生理食塩水に対する拡散吸収倍率が少なくとも 25 g/g である酸基を有する吸水性架橋重合体 100 重量部を、平均分子量 5000 以上のポリアミン化合物 0.1 ～ 1.0 重量部で処理することにより得ることができる。ポリアミン化合物の量が 0.1 重量部よりも少ない場合、得られる吸水性ポリマーの水性液体と接触した時の結合性が不足し、1.0 重量部よりも多い場合には保水倍率の低下が起こって好ましくない。

【0033】本発明において、吸水性架橋重合体をポリアミン化合物で処理するには、吸水性架橋重合体に、ポ

リアミン化合物を、例えば、水溶液、親水性有機溶媒溶液、混合溶媒溶液あるいは分散液として、噴霧するかもしくは滴下した上、混合するのが一般的である。この際、混合に使用する装置としては、通常の装置でよく、例えば、円筒型混合機、スクリュー型混合機、スクリュー型押出機、ターピュライザー、ナウター型混合機、V型混合機、リボン型混合機、双腕型ニーダー、流動式混合機、気流型混合機、回転円盤型混合機、ロールミキサー、転動式混合機などを挙げることができ、混合の際の速度は高速、低速を問わない。この場合、添加あるいは混合に際し、無機微粉末などを共存あるいは後添加させてもよく、好適に使用されうる無機微粉末としては、例えば、各種の無機化合物ないし粘土鉱物の微粒子が例示できる。中でも水に対して適度な親和性を有し、かつ水不溶性あるいは水難溶性のものが好ましく、このようなものとしては、二酸化珪素、酸化チタンなどの金属酸化物や天然または合成のゼオライト、カオリン、タルク、クレー、ベントナイトなどを挙げることができる。特に微粉珪酸またはその塩および二酸化珪素がこのましく、コールターカウンター法により測定された平均粒子径が200  $\mu\text{m}$ 以下のものが好ましく使用できる。

【0034】このようにして得られる本発明の吸水性ポリマーは、吸水性ポリマー前駆体である吸水性架橋重合体が、上記拡散吸水倍率範囲を満足しており、且つポリアミン化合物で処理されているために、水性液体と接触した際の膨潤ヒドロゲル同士の結合性に優れ、しかも加圧下の通液性が200秒を満足し、さらに拡散吸水倍率が25 g/g以上であるといった、これまでその負相関のために不可能と考えられていた結合性と拡散・通液性を兼ね備えた特徴を有する吸水性ポリマーとすることができる。また、使用されるポリアミン化合物がその中に、酸性化合物を含む場合、驚くべきことに得られる吸水性ポリマーに遅延結合性といった結合力の速度制御性を付与することが可能で、加えてそのハンドリング性・作業性を改善でき、鋼板への付着性をも著しく改善できる。

【0035】更に本発明の吸水性ポリマーは、紙、粉碎パルプなどのような親水性繊維材料からなる支持構造体と複合されて衛生用品などの吸水体として好ましく使用されるものである。また、加圧下という条件下においても、吸水性ポリマー内部への液体の吸収移行のための導液空間が確保され、しかも粒子間における液体の拡散を妨げることなく液体吸収時のキャビラリー効果を十分に発揮でき、支持構造体からの脱落や移動のないものとなる。従って、本発明の吸水性ポリマーは例えば繊維質材料とともに複合化して得られる紙おむつや生理用ナプキンのごとき吸水性物品において、50重量%（吸水性ポリマーとパルプのような繊維質材料の総和に対する比率）以上といった高濃度条件下で使用された場合であっても、荷重下におけるキャビラリーの閉塞を引き起こす

ことが無く、従って拡散吸水倍率に優れしかも漏れの少ない吸水体、吸水性物品を提供することができる。

### 【0036】

【実施例】以下、実施例を示すが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下に示す実施例の中でとくに断りのない限り、部および%はすべて重量部および重量%を示すものとする。本発明において、吸水性ポリマーの拡散吸収倍率、鋼球落球試験、鋼板への付着性、加圧下の通液性、吸水体からの吸水性ポリマーの脱落率、吸水体の拡散吸収倍率は以下の方法で測定した。

### 【0037】（ア）拡散吸収倍率（吸水性架橋重合体および吸水性ポリマー）

先ず、拡散吸収倍率の測定に用いる測定装置について、図1および図2を参照しながら、以下に簡単に説明する。図1に示すように、測定装置は、天秤1と、この天秤1上に載置された所定容量の容器2と、外気吸入パイプ3と、導管4と、ガラスフィルタ6と、このガラスフィルタ6上に載置された測定部5とからなっている。上記の容器2は、その頂部に開口部2aを、その側面部に開口部2bをそれぞれ有しており、開口部2aに外気吸入パイプ3が嵌入される一方、開口部2bに導管4が取り付けられている。また、容器2には、所定量の生理食塩水12が入っている。外気吸入パイプ3の下端部は、生理食塩水12中に没している。外気吸入パイプ3は、容器2内の圧力をほぼ大気圧に保つために設けられている。上記のガラスフィルタ6は、直径7.0 mmに形成されている。そして、容器2およびガラスフィルタ6は、シリコーン樹脂からなる導管4によって互いに連通している。また、ガラスフィルタ6は、容器2に対する位置および高さが固定されている。図2に示すように、上記の測定部5は、濾紙7と、シート8と、支持円筒9と、この支持円筒9の底部に貼着された金網10と、重り11とを有している。そして、測定部5は、ガラスフィルタ6上に、濾紙7、シート8、支持円筒9（つまり金網10）がこの順に載置されると共に、支持円筒9内部、即ち、金網10上に重り11が載置されてなっている。シート8は、ポリエチレンテレフタレート（PET）からなり、中央部に直径1.8 mmの開口部を有する厚さ0.1 mmのドーナツ状に形成されている。支持円筒9は、内径6.0 mmに形成されている。金網10は、ステンレスからなり、400メッシュ（目の大きさ38  $\mu\text{m}$ ）に形成されている。また、金網10の上面、つまり、金網10と吸水性ポリマーもしくは吸水性架橋重合体（以下、吸水性ポリマーで代表して説明する）20との接触面の高さは、外気吸入パイプ3の下端面3aの高さと等しくなるように設定されている。そして、金網10上面に、所定量および所定粒径の吸水性ポリマーが均一に散布されるようになっている。重り11は、金網10、即ち、吸水性ポリマー20に対して、20 g/cm<sup>2</sup>の荷

重を均一に加えることができるよう、その重量が調製されている。

【0038】上記構成の測定装置を用いて拡散吸収倍率を測定した。測定方法について以下に説明する。

【0039】先ず、容器2に所定量の生理食塩水12を入れる。容器2に外気吸入パイプ3を嵌入する、等の所定の準備動作を行った。次に、ガラスフィルタ6上に濾紙7を載置し、この濾紙7上にシート8を、その開口部がガラスフィルタ6の中心部に位置するようにして載置した。一方、この載置動作に平行して、支持円筒9内部、即ち、金網10上に、吸水性ポリマー1.5gを均一に散布し、この吸水性ポリマー20上に重り11を載置した。次いで、シート8上に、金網10、つまり、吸水性ポリマー20および重り11を載置した上記支持円筒9を、その中心部がガラスフィルター6の中心部に一致するようにして載置した。そして、シート8上に支持円筒9を載置した時点から、60分間にわたって経時に、該吸水性ポリマーが吸水した生理食塩水の重量を天秤1の測定値から求めた。尚、図3に示すように、生理食塩水12は、シート8の開口部を通過した後、吸水性ポリマーの横方向にはほぼ均一に拡散しながら、吸水性ポリマーに吸水された。また、同様の操作を吸水性ポリマー20を用いないで行い、ブランク重量、つまり、吸水性ポリマー以外の例えば濾紙7等が吸水した生理食塩水の重量を、天秤1の測定値から求め、ブランク値とした。ブランク値による補正(差し引く)を行って、吸水開始後60分後に吸水性ポリマーが実際に吸水した生理食塩水の重量を、吸水性ポリマーの重量(1.5g)で除して、拡散吸収倍率(g/g)を算出した。

【0040】(イ) 鋼球落球試験

内径50mm、高さ70mmの円筒形のポリプロピレン製カップに吸水性ポリマー1gを取り、そこに25gの生理食塩水を注ぎ均一に吸収せしめた。注ぎ始めてから3分後に、得られた膨潤ヒドロゲルに高さ20cmから鋼球(直径15/32インチ、重量6.9g:JIS B-1501の鋼球)を自由落下させた。鋼球が該膨潤ヒドロゲルから弾むか、もしくは侵入するかを測定した。一方、別に生理食塩水を注ぎ始めてから5分後、10分後、15分にも同様に測定した。吸水性ポリマーが生理食塩水と接触後5分後以降にはじめて鋼球侵入がなくなった場合は、遅延結合性がある。尚、その結果は、×(鋼球が侵入する) ;△(0~3cm弾ねた) ;○(3cm以上弾ねた) ;の3段階で評価し、3回の平均値により求めた。

【0041】(ウ) 鋼板への付着性

坪量が0.02g/cm<sup>2</sup>、密度が0.025g/cm<sup>3</sup>、寸法が10cm×10cmのパルプウエブを厚さ方向に半分に均一に裂いて試験用パルプマットを作成した。裂けて毛羽立った面に吸水性ポリマー0.4gを0.004g/cm<sup>2</sup>の坪量となるように均一に散布

し、試験用サンプルを調整した。25°C、55%RHの雰囲気下、アクリル板(寸法10cm×10cm、厚さ10mm)の上に試験用サンプルを載置し、さらにその上にステンレス鋼板(SUS304、重量650g、サイズ:10cm×10cm×85mm)を載せ、その後この積層物を油圧式プレス機を用いて5Kg/cm<sup>2</sup>の荷重で1分間プレスし、鋼板への吸水性ポリマーの付着性を目視評価した。尚この試験は繰り返し3回行った。

【0042】(エ) 加圧下の通液速度

コック付きガラスカラムK(「バイオカラムCF-30K」株式会社井内盛栄堂カタログコード22-635-07、下部フィルター#G2、内径1インチ、長さ400mm)に、吸水性ポリマー0.5gを充填し、過剰の生理食塩水を用い、吸水性ポリマーを平衡膨潤させた(約1時間)。次いで図4に示したように、膨潤した吸水性ポリマーAが充分に沈降したのち、上部に重りBを載置可能な円形板Cおよび下部にガラスフィルター付加圧板Iを設けた加圧棒D(該加圧板Iは、厚さ10mmで直径約1インチの大きさを有し、最下部にガラスフィルター(#G0)Hを備え、その上部の円盤は直径1mmの孔が約2mm間隔で64個開孔した構造を有する。該ガラスフィルター付加圧板IはガラスカラムK内部を自由に上下可能で、生理食塩水が加圧板I上部よりガラスフィルターHを経て通過可能な構造となっている。)を膨潤した吸水性ポリマーAの上部に空気を抜きながら載置し、さらに重りBを図4のように載置して、膨潤した吸水性ポリマーAに24.5g/平方センチメートルの荷重を均一にかけた。図4のように液面を液高200mmのところに合わせてコックを開き、生理食塩水Jが図1に示す2本の標準線L(液高150mmの液面)とM(液高100mmの液面)との間(実測により液量25ml)を通過する時間を測定し、3回の平均値をとつて加圧下の通液速度(秒)とした。尚、本装置を使用して、吸水性ポリマーゲルのない状態で測定した値は10秒である。

【0043】(オ) 吸水体からの吸水性ポリマーの脱落率

吸水性ポリマー100部および粉碎パルプ90部をミキサー内で乾式混合し、次いでバッチ型空気抄造装置を用いてワイヤースクリーン上に空気抄造して、寸法10cm×19cmのウエブとした。得られたウエブの上下面を坪量0.0013g/cm<sup>2</sup>のティッシュペーパーで挟持し、その後、圧力2Kg/cm<sup>2</sup>で一分間プレスして、坪量約0.05g/cm<sup>2</sup>の吸水体を得た。このようにして得られた吸水体を2cm×4cmの大きさに打ち抜き、100ccのビーカー内で100ccの生理食塩水を攪拌しながら(45mmの攪拌子を用い、100rpmで攪拌)この打ち抜いた吸水体を投入した。攪拌10分後、吸水体を取り出し、生理食塩水中に脱落した吸水性ポリマーの重量を求め、下式数1により吸水性ポ

リマーの脱落率を求めた。

【0044】

$$\text{脱落率} (\%) = \frac{\text{脱落した吸水性ポリマー量 (g)}}{\text{元の吸水体中の吸水性ポリマー量 (g)}} \times 100$$

【0045】(カ) 吸水体の拡散吸収倍率

先ず、吸水体の拡散吸収倍率の測定に用いる測定装置について、図5および図6を参照しながら、以下に簡単に説明する。尚、説明の便宜上、前記吸水性ポリマーの拡散吸収倍率の測定に用いる測定装置と同一の機能を有する構成には、同一の符号を付記し、その説明を省略する。

【0046】図5に示すように、測定装置は、天秤1と、容器2と、外気吸入パイプ3と、導管4と、直径120mmに形成されたガラスフィルタ6と、このガラスフィルタ6上に載置された測定部15とからなっている。図6に示すように、上記の測定部15は、濾紙7と、シート8と、支持角筒19と、重り11とを有している。尚、前記の金網は有していない。測定部15は、ガラスフィルタ6上に、濾紙7、シート8、支持角筒19がこの順に載置されると共に、支持角筒19内部に重り11が載置されてなっている。シート8は、ポリエチレンテレフタレート(PET)からなり、中央部に12.5mm×100mmの長方形の開口部を有する厚さ0.1mmの矩形状に形成されている。支持角筒19は、内寸法が100mm×100mmに形成されている。そして、支持角筒19内部に所定の大きさの吸水体が載置されるようになっている。測定装置のその他の構成は、前記拡散吸収倍率の測定に用いる測定装置と同一である。

【0047】上記構成の測定装置を用いて吸水体の拡散吸収倍率を測定した。測定方法について以下に説明する。

【0048】先ず、吸水体を100mm×100mmの大きさに形成した。評価に使用した吸水体は、吸水性ポリマー75重量部および粉碎パルプ25重量部をミキサー中で乾式混合し、得られた混合物を寸法10cm×10cmの大きさのウエブに空気抄造し、その後圧力2kg/cm<sup>2</sup>で1分間プレスして得た。尚、この吸水体の坪量は、0.035g/cm<sup>2</sup>に統一した。

【0049】吸水体の作製と平行して、容器2に所定量の生理食塩水12を入れる。容器2に外気吸入パイプ3を嵌入する、等の所定の準備動作を行った。次に、ガラスフィルタ6上に濾紙7を載置し、この濾紙7上にシート8を、その開口部がガラスフィルタ6の中心部に位置するようにして載置した。次いで、シート8上に支持角筒19を、その中心部がガラスフィルタ6の中心部に一致するようにして載置した。

【0050】その後、支持角筒19内部、即ち、シート8上に吸水体を載置し、この吸水体上に重り11を載置

【数1】

した。尚、吸水体および重り11の載置動作は、素早く行った。

【0051】そして、シート8上に吸水体を載置した時点から、60分間にわたって経時に、該吸水性ポリマーが吸水した生理食塩水の重量を天秤1の測定値から求めた。尚、図7に示すように、生理食塩水12は、シート8の開口部を通過した後、吸水体の横方向にはほぼ均一に拡散しながら、吸水体に吸水された。また、同様の操作を吸水体を用いないで行い、プランク重量、つまり、吸水体以外の例えは濾紙7等が吸水した生理食塩水の重量を、天秤1の測定値から求め、プランク値とした。プランク値による補正(差し引く)を行って、吸水体が実際に吸水した生理食塩水の重量を、吸水体の重量で除して、吸水体の拡散吸収倍率(g/g)を算出した。

【0052】(参考例1) 75モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液5500g(単量体濃度33%)に、ポリエチレングリコールジアクリレート4.4gを溶解し、窒素ガスで脱気後、過硫酸ナトリウム2.4gと1-アスコルビン酸0.12gを添加し重合を行った。重合が終了した時点で、得られた含水ゲル状架橋重合体をさらに細分化し、150℃の熱風乾燥機中で含水ゲル状架橋重合体の含水量が5%以下になるまで乾燥を行った。乾燥物をロールグラニュレーターで粉碎し、20メッシュ金網通過物を分取した。このものの平均粒子径は約400μmで、しかも粒径が106μm未満の粒子の割合は3重量%であった。20メッシュ通過物100部に対し、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.05部、グリセリン0.5部、水3部、イソプロピルアルコール0.75部からなる水性液を添加混合し、得られた混合物を200℃で35分間加熱処理して弱酸性基を有する吸水性架橋重合体(1)を得た。このものの拡散吸収倍率は31.5g/gであった。

【0053】(参考例2) 75モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液5500g(単量体濃度38%)に、トリメチロールプロパントリアクリレート(特願平7-145010号記載の調整法1により得た、高沸成分量を全架橋剤中16%含有するもの)7gおよびポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート1gを溶解し、窒素ガスで脱気後、過硫酸カリウム2.3gと1-アスコルビン酸0.11gを添加し重合を行った。重合が終了した時点で、得られた含水ゲル状架橋重合体をさらに細分化し、150℃の熱風乾燥機中で含水ゲル状架橋重合体の含水量が5%以下になるまで乾燥を行った。乾燥物をロールグラニュレーターで粉碎し、20メッシュ金網通過物を分取した。このものの平均粒

子径は約  $390 \mu\text{m}$  で、しかも粒径が  $106 \mu\text{m}$  未満の粒子の割合は 5 重量% であった。20 メッシュ通過物 100 部に対し、グリセリン 0.5 部、水 3 部、イソプロピルアルコール 0.75 部からなる水性液を添加混合し、得られた混合物を  $200^\circ\text{C}$  で 33 分間加熱処理して弱酸性基を有する吸水性架橋重合体 (2) を得た。このものの拡散吸収倍率は  $30.1 \text{ g/g}$  であった。

【0054】(参考例 3) アクリル酸ナトリウム塩の水溶液 5500 g (単量体濃度 20%) に、架橋剤としてメチレンビスアクリルアミド 2.35 g を溶解させ窒素ガスで 30 分脱気後、内容積 10 L の攪拌羽根付き反応器に供給し、単量体を  $30^\circ\text{C}$  の温度に保ち系を窒素ガス置換した。次いで、攪拌下に過硫酸アンモニウム 1.5 g と 1-アスコルビン酸 0.07 g を添加したところ 1 分後に重合が開始した。窒素雰囲気中  $30 \sim 80^\circ\text{C}$  で重合を行い、重合を開始して 60 分後に、中和剤である炭酸ナトリウム 60.7 g をさらに加えて攪拌した後、含水ゲル状重合体を取り出した。得られた含水ゲル状重合体は中和率が 75 モル% であり、その径が約 5 mm に細分化されていた。この細分化された含水ゲル状重合体を 50 メッシュの金網上に広げ、 $150^\circ\text{C}$  で 90 分間熱風乾燥した。次いで乾燥物を振動ミルを用いて粉碎し、更に 20 メッシュで分級した。このものは平均粒径が  $390 \mu\text{m}$  で、しかも粒径が  $106 \mu\text{m}$  未満の粒子の割合が 4 重量% であった。得られた 20 メッシュ通過物 100 部に、エチレンカーボネート 0.75 部、エチレングリコールジグリシジルエーテル 0.05 部、水 3 部およびエチルアルコール 0.75 部からなる架橋剤組成液を混合し、混合物を  $195^\circ\text{C}$  で 40 分間加熱処理して弱酸性基を有する吸水性架橋重合体 (2) を得た。このものの拡散吸収倍率は  $34.0 \text{ g/g}$  であった。

【0055】(実施例 1) 参照例 1 で得られた吸水性架橋重合体 (1) 100 部に対し、ポリエチレンイミン (平均分子量 7 万) の塩酸塩 (100 モル% 中和物) の 4.3% 水溶液 6.5 部を添加混合し、混合後 30 分間室温で放置した。硬化物を  $840 \mu\text{m}$  の開孔を有する金網を通過せしめ、本発明の吸水性ポリマー (1) を得た。

【0056】(実施例 2) 参照例 2 で得られた吸水性架橋重合体 (2) 100 部に対し、ポリエチレンイミン (平均分子量 7 万) の塩酸塩 (70 モル% 中和物) の 4.3% 水溶液 5.5 部を添加混合し、混合後 20 分間  $90^\circ\text{C}$  の熱風乾燥機中で保持した。その後混合物を  $840 \mu\text{m}$  の開孔を有する金網を通過せしめ、本発明の吸水性ポリマー (2) を得た。

【0057】(実施例 3) 参照例 3 で得られた吸水性架橋重合体 (3) 100 部に対し、ポリエチレンイミン (平均分子量 7 万) の塩酸塩 (95 モル% 中和物; 5.0% ポリエチレンイミン水溶液 100 部に 3.6% 塩酸 1.12 部を加えて調整) の 4.2.6% 水溶液 6.4 部を添加混合し、混合後 20 分間  $90^\circ\text{C}$  の熱風乾燥機中で保

持した。その後混合物を  $840 \mu\text{m}$  の開孔を有する金網を通過せしめ、本発明の吸水性ポリマー (3) を得た。

【0058】(実施例 4) 参照例 1 で得られた吸水性架橋重合体 (1) 100 部に対し、ポリエチレンイミン (平均分子量 7 万) のリン酸塩 (50% ポリエチレンイミン水溶液 100 部に 2.6.8% リン酸水溶液を 1.41 部加えて調整) の 3.6.4% 水溶液 7.2 部を添加混合し、混合後 20 分間  $70^\circ\text{C}$  の熱風乾燥機中に保持した。硬化物を  $840 \mu\text{m}$  の開孔を有する金網を通過せしめ、本発明の吸水性ポリマー (4) を得た。

【0059】(実施例 5) 参照例 2 で得られた吸水性架橋重合体 (2) 100 部に対し、ポリエチレンイミン (平均分子量 7 万) の 30% 水溶液 5 部を添加混合し、混合後 20 分間  $90^\circ\text{C}$  の熱風乾燥機中で保持した。その後混合物を  $840 \mu\text{m}$  の開孔を有する金網を通過せしめ、本発明の吸水性ポリマー (5) を得た。

【0060】(実施例 6) 参照例 3 で得られた吸水性架橋重合体 (3) 100 部に対し、ポリエチレンイミン (平均分子量 7 万) の乳酸塩 (50% ポリエチレンイミン水溶液 100 部に 4.6.1% 乳酸水溶液を 2.27 部加えて調整) の 4.7.3% 水溶液 6.4 部を添加混合し、混合後 20 分間  $90^\circ\text{C}$  の熱風乾燥機中で保持した。その後混合物を  $840 \mu\text{m}$  の開孔を有する金網を通過せしめ、本発明の吸水性ポリマー (6) を得た。

【0061】(比較例 1) 反応容器中にアクリル酸 80.0 部、テトラアリルオキシエタン 4 部、および水 316.6 部を加えた。窒素を溶液中に吹き込んでバーリングし、温度を  $10^\circ\text{C}$  に低下させた。溶存酸素が  $1 \text{ ppm}$  以下になった時に、次の触媒を以下の順序で加えた。イ) 水 10 部中に 2.4 部の 2,2'-アゾビスアミジノブロパン二塩酸塩、ロ) 水 10 部中に 0.2 部のアスコルビン酸、ハ) 水 10 部中に 2.29 部の 3.5% 過酸化水素。短時間の誘導期を経た後、重合が開始し、2 時間で最高温度  $65^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$  に達した。生成ゲルを断熱容器内に 3 時間保って、残存モノマーを  $1000 \text{ ppm}$  以下に減少させた。得られたポリマーゲルを挽肉機で切断し、次いで 6.40 部の水酸化ナトリウムの 50% 水溶液を加えた。ゲルの温度は水酸化ナトリウム水溶液添加前はおよそ  $66^\circ\text{C}$  であり、水酸化ナトリウム水溶液の温度は  $38^\circ\text{C}$  であった。均一な中和を行うため塩基水溶液中で混合すべくゲルを再び細断した。発熱して  $88^\circ\text{C} \sim 93^\circ\text{C}$  まで上昇したゲルに次いで水 5.0 部に対し 2.4 部のエチレングリコールジグリシジルエーテルから成る  $24^\circ\text{C}$  の溶液を加えた。後架橋剤を均一に分散させるべく、ゲルを細断した。ポリマーは次いで回転型ドラムドライヤーを用いて  $105^\circ\text{C}$  で 10% の水分含有量となるまで乾燥した。結果として得られたフレーク状ポリマーは次いで粉碎され、 $20 \sim 325$  メッシュの粒子サイズに篩分けされ、比較吸水性ポリマー (1) を得た。比較吸水性ポリマー (1) の拡散吸収倍率は  $7 \text{ g/g}$  であつ

た。また比較吸水性ポリマー(1)の鋼球落球試験結果は60分後においても鋼球が侵入し、比較吸水性ポリマー(1)は湿潤時の結合性は全くなかった。さらに比較吸水性ポリマー(1)の吸水体からの脱落率は100%であった。

【0062】(比較例2)アクリル酸ナトリウム74.95モル%、アクリル酸25モル%およびトリメチロールプロパントリアクリレート0.05モル%からなるアクリル酸塩系単量体の39%水溶液4000部を、過硫酸ナトリウム5.0部およびL-アスコルビン酸0.25部を用いて窒素雰囲気中30~70°Cで重合を行い、ゲル状含水重合体を得た。得られた含水ゲル状重合体を150°Cの熱風乾燥機で乾燥後、ハンマーで粉碎し、500μmの開孔を有する金網(JIS 32メッシュ標準ふるい)であるい分けして、32メッシュ通過物を得た。得られた32メッシュ通過物100部に対して、ポリエチレンイミン(平均分子量7万)の50%水

10

溶液を6部添加混合し、室温で1時間放置後、混合物を解碎し、全ての粒子を840μmの開孔を有する金網を通過せしめた。さらにこのものにアエロジル200を0.5部混合して比較吸水性ポリマー(2)を得た。

【0063】(比較例3)比較吸水性ポリマー(1)100部に対し、ポリエチレンイミン(平均分子量7万)の30%水溶液5部を添加混合し、混合後30分間室温で放置した。硬化物を840μmの開孔を有する金網を通過せしめ、比較吸水性ポリマー(3)を得た。

【0064】(実施例4)本発明の吸水性ポリマー(1)~(6)、比較吸水性ポリマー(1)~(3)について吸水性ポリマーの拡散吸収倍率、鋼球落球試験、加圧下の通液速度、鋼板への付着性、吸水体の拡散吸収倍率、吸水体からの吸水性ポリマーの脱落率を測定した。結果を表1に示した。

【0065】

【表1】

.	拡散吸収倍率 (g/g)	落球試験			鋼板への 付着性	加圧下の 通液性 (秒)	吸水体の評価	
		3分後	5分後	10分後			脱落率 (%)	拡散吸収倍率 (g/g)
本発明の吸水性ポリマー(1)	31.0	×	×	○	○	なし 20	1	23.7
本発明の吸水性ポリマー(2)	29.5	×	×	○	○	なし 18	1	21.4
本発明の吸水性ポリマー(3)	33.0	×	×	○	○	なし 19	1	23.8
本発明の吸水性ポリマー(4)	29.7	×	×	○	○	なし 20	1	21.5
本発明の吸水性ポリマー(5)	28.2	△	○	○	○	あり 20	1	20.8
本発明の吸水性ポリマー(6)	32.1	×	×	○	○	なし 21	1	23.2
比較吸水性ポリマー(1)	7.0	×	×	×	×	なし >600	100	5.9
比較吸水性ポリマー(2)	4.7	○	○	○	○	あり >600	1	4.9
比較吸水性ポリマー(3)	5.4	○	○	○	○	あり >600	1	4.9

#### 【0066】

【発明の効果】本発明の吸水性ポリマーは以下のようないくつかの効果を有するものである。

【0067】(1)本発明の吸水性ポリマーは、表面に存在するポリアミン化合物が酸でブロックされているため、水性液体に接触しなければ、殆ど接着性を示さない状態のまま、貯蔵したり輸送したりすることができ、その貯蔵や輸送が容易である。

【0068】(2)水性液体に接触しても、その粘着性が発現し結合するまでに遅延効果があるので、吸水性ポリマー間にゲルブロッキングを引き起こすことなく、吸水性ポリマー中あるいは層中に液体が浸透することができ、従ってこの吸水性ポリマーの有効吸水性が大きく増大されることになる。

【0069】(3)本発明によって作られた吸水体は、吸水性ポリマーの粘着性発現速度がコントロールされているため、この吸水体に対する水性液体の流速が速い場合にも、遅い場合にも有効に働くものとすることができます。

【0070】(4)本発明の吸水性ポリマーは加圧下においても拡散吸収倍率および通液性にすぐれるため、例えば、紙おむつの吸水体中に高濃度で使用した場合にも、すぐれた液貯蔵能力および液拡散能力を発揮できる。

【0071】(5)本発明の吸水性ポリマーは水性液体

30

と接触して、導液空間を確保したまま結合でき、しかもその強さで鋼球を反発できるため、吸水体自体の圧縮復元性および湿潤強度を著しく向上でき、その結果吸水体の吸水能力を飛躍的に向上できる。

【0072】(6)本発明の吸水性ポリマーは吸水した後でも、吸水性ポリマーがセルロース繊維など複合の相手の支持構造体中を移動したり、脱落したりしにくくなるので、吸水体の吸水量の設計が容易でかつ効果的である。

【0073】従って、本発明の吸水性ポリマーは、紙おむつ、生理用ナプキン、失禁用パッドなどの衛生材料；鮮度保持材、保冷材、ドリップ吸収材などの食品用途；油水分離材、結露防止材、凝固材などの産業用途；止水材、パッキング材、ゲル水薬などの土木建築用資材；植物や土壤などの保水材など、従来知られている吸水性ポリマーの各種用途に好適に使用できるものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における吸水性ポリマーが示す性能の一つである拡散吸収倍率の測定に用いる測定装置の概略図の断面図である。

【図2】上記測定装置の要部の断面図である。

【図3】上記測定装置において、生理食塩水の拡散方向を説明する説明図である。

【図4】本発明における吸水性ポリマーが示す性能の一つである加圧下の通液性の測定に用いる測定装置の概略

50

図の断面図である。

【図 5】本発明における吸水体が示す性能の一つである拡散吸収倍率の測定に用いる測定装置の概略図の断面図である。

【図 6】図 5 の測定装置の要部の断面図である。

【図 7】図 7 の測定装置において、生理食塩水の拡散方向を説明する説明図である。

【符号の説明】

- 1 天秤
- 2 容器
- 3 外気吸入パイプ
- 4 導管
- 5 測定部
- 6 ガラスフィルタ
- 7 濾紙
- 8 シート

9 支持円筒

10 金網

11 重り

12 生理食塩水

13 測定部

19 支持角筒

20 吸水性ポリマー

A 膨潤した吸水性ポリマー

B 重り

C 円形板

D 加圧棒

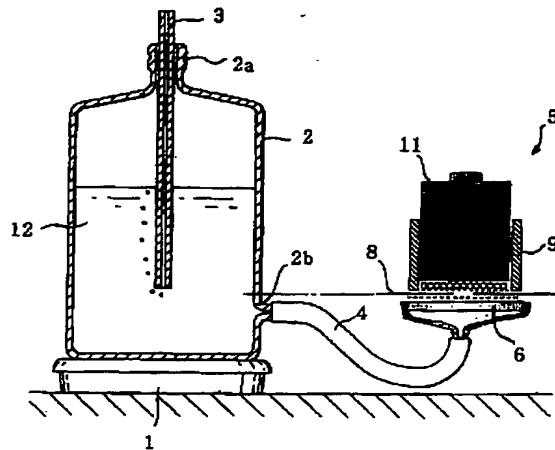
H ガラスフィルター

I 加圧板

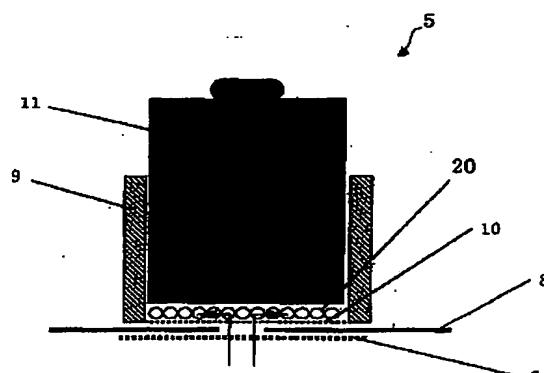
J 生理食塩水

K コック付きガラスカラム

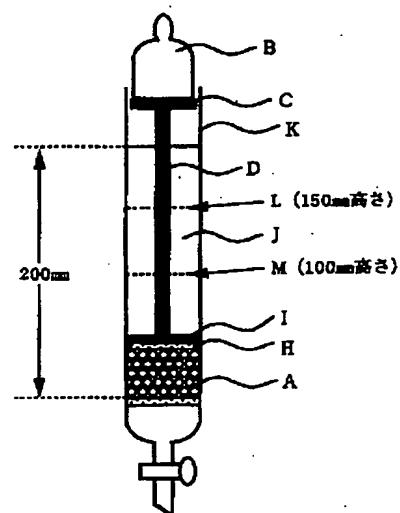
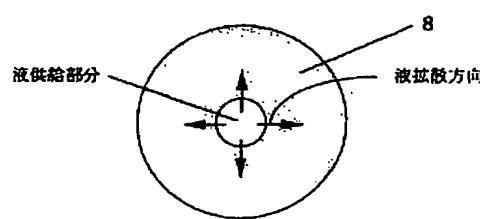
【図 1】



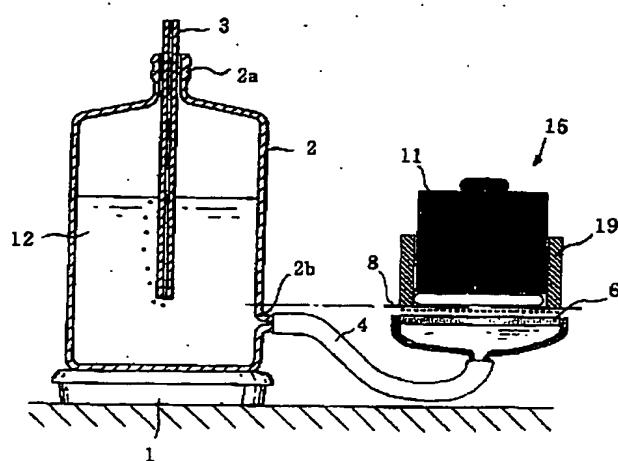
【図 2】



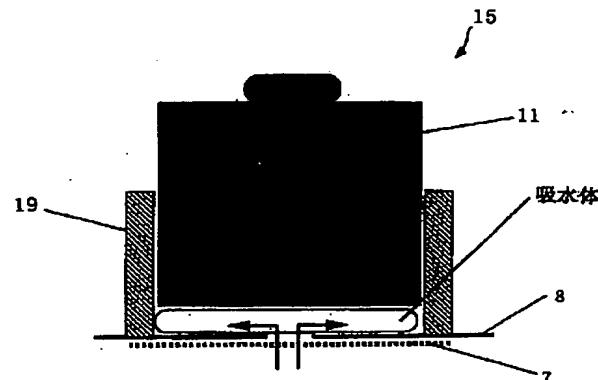
【図 3】



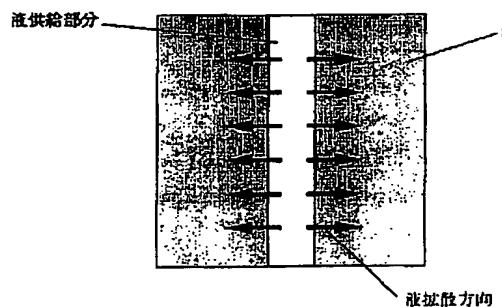
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 原田 信幸  
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の  
1 株式会社日本触媒内